

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-260921

(43)Date of publication of application : 27.10.1988

(51)Int.Cl.

C08G 61/08
C08L 65/00
// (C08L 65/00
C08L 21:00)

(21)Application number : 62-095369

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 20.04.1987

(72)Inventor : HARA SHIGEYOSHI
ENDO ZENICHIRO

(54) IMPACT-RESISTANT CROSSLINKED POLYMER MOLDING, ITS PRODUCTION AND COMBINATION OF REACTIVE SOLUTIONS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the impact resistance and heat resistance of the obtained molding, by adding a specified amount of a nontelechelic liquid rubber containing unsaturated bonds to the reaction system in performing the bulk polymerization of a metathesis-polymerizable monomer in the presence of a metathesis polymerization catalyst.

CONSTITUTION: The purpose impact-resistant crosslinked polymer molding is obtained by performing the bulk polymerization of a metathesis-polymerizable monomer (e.g., dicyclopentadiene or norbornene) in the presence of a metathesis polymerization catalyst system (e.g., a combination of tungsten hexachloride with diethylaluminum chloride) and in the presence of 2W40wt.%, based on the entire composition, nontelechelic liquid rubber containing unsaturated bonds. Examples of said nontelechelic liquid rubber include poly-cis-1,4-isoprene and poly-cis-1,4-butadiene. The obtained molding can be suitably used as an automobile member, an electronic device housing or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-260921

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 61/08
C 08 L 65/00
//C 08 L 65/00
21:00)

識別記号

NLH
LNY

庁内整理番号

2102-4J
2102-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月27日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 耐衝撃性架橋重合体成型物、その製造方法および反応性溶液の組合せ

⑯ 特 願 昭62-95369

⑰ 出 願 昭62(1987)4月20日

⑱ 発 明 者 原 重 義 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 遠 藤 善 一 郎 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内

⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

印 明 新 特

1. 発明の名称

耐衝撃性架橋重合体成型物、その製造方法および反応性溶液の組合せ

2. 特許請求の範囲

(1) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下2～40重量%の不飽和結合を有するノン・テレケリック液状ゴムの共存下バルク重合せしめることによって得られた耐衝撃性架橋重合体成型物。

(2) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下バルク重合せしめて架橋重合体成型物を得る方法において、該重合を2～40重量%の不飽和結合を有するノン・テレケリック液状ゴムの共存下に行うことを特徴とする耐衝撃性架橋重合体成型物の製造方法。

(3) a) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性モノマー反応性溶液(溶液A)および

b) メタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液B)

より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、これら溶液Aおよび溶液Bを合せたメタセシス重合性モノマーは、全体の2～40重量%の不飽和結合を有するノン・テレケリック液状ゴムを含有していることを特徴とする反応性溶液の組合せ。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下成型装置内に流し込み、該装置内でバルク重合と同時に成型を行う方法、それによって得られた架橋重合体成型物およびそのための反応性溶液の組合せに関するものである。更に詳しくは、前記重合の際に特定の液状ゴムを共存させることによって架橋重合体成型物の耐衝撃性および耐熱性を改良せしめることに関するものである。

b. 従来技術

環状オレフィンがメタセシス重合触媒系によって開環し架橋重合体を与えることは公知である。

そこでジシクロペンタジエンのように安価に得られかつメタセシス重合性の基を2個有するモノマーを液状の状態で鋳型に流し込み、その型内でバルク重合せしめ、重合と同時に成型を一段で行う方法が提案された(例えば特開昭58-129013号公報参照)。

かかる方法によれば、安価な鋳型を用いて、大型の成型物が得られるため広範な用途に使用出来る可能性を有する。ただ、かかる大型の成形品には耐衝撃性が良好であることが要求される用途が多い。しかしながら、一般に前記の如きメタセシス重合性モノマー特に架橋性モノマーでは、この耐衝撃性が不足することが多い。その改善法として、モノマーに可溶性のゴムの共存下に、重合体成型物を形成させる方法や、可塑剤を加える方法が提案されている。可塑剤を加える方法は一般に加えた可塑剤のブルーミングの問題などがあり、

充分な方法とはいえない。一方、ゴムを添加する方法は少量の添加でもかなり大きな効果が認められ有効な方法と言える。しかしながら、かかるゴムの添加は、モノマーの反応性溶媒の粘度を大巾にあげることになる。一方、モノマーの反応性溶媒を鋳型中に混合しながら効率よく、流し込むためには低粘度である必要がある。かかる方法において、最も粘度の高いモノマー液を扱える高圧衝突混合を用いる反応射出成型法においても一般に被ボウズの粘度のものを扱うに止まっており、ガラス繊維などにモノマーのプレミックスを含浸硬化させるレジソ・トランスファー・モールドイングなどの方法ではもっとも低粘度のものが要求され、ゴム成分を溶解出来る量が非常に限られてくることが判った。即ち、一般のゴムを添加する方法では、モノマー液の粘度の関係から添加量が制限され、ある種の用途に対して、充分対応出来ないという問題があることが判った。

そこで、本発明者はかかる低粘度を必要とする用途においても耐衝撃性を有するメタセシス重合

による重合体成型物を得る方法について鋭意研究の結果、本発明に到達したものである。

c. 発明の構成

すなわち、本発明者は、液状ゴムに着目した。一般のゴムは加硫前数十万以上の数平均分子量を有する常態では固体の高分子物質である。これに対し液状ゴムは、構造単位は基本的には同じであるが、分子量はその構造によって一定ではないが一般には約1000~数十万の範囲で液状を呈するものである。かかる液状ゴムは、一般には分子末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基などの官能性基を有しており、テレケリックポリマー (telechelic polymer) と称されその官能基を利用して架橋および鎖延長を行って固体ゴムとなすものである。

しかしながら、かかる官能基は、メタセシス重合触媒系に対し強い被毒作用を有しているのでこの重合触媒系を用いる場合には、かかるテレケリックポリマーを使用することは出来ない。そこで末端にかかる官能基を含まずかつ鎖中に成る程度

の不飽和結合を有する液状ゴムを使用したところ、重合が阻害されずしかも不飽和結合の一部がメタセシス重合反応に関与し架橋構造のなかに取り込まれることによると考えられる効果、つまり耐衝撃性の付与のみならず、耐熱性が向上した架橋重合体成型物が得られることがわかった。

本発明はかかる知見に基いて到達されたものであって下記発明を包含している。

- (1) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下2~40重量%の不飽和結合を有するノン・テレケリック液状ゴムの共存下バルク重合せしめることによって得られた耐衝撃性架橋重合体成型物。
- (2) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の存在下バルク重合せしめて架橋重合体成型物を得る方法において、該重合を2~40重量%の不飽和結合を有するノン・テレケリック液状ゴムの共存下に行うことを特徴とする耐衝撃性架橋重合体成型物の製造方法。
- (3) a)メタセシス重合触媒系の触媒成分を含む

メタセシス重合性モノマー反応性溶液(溶液A)および

b) メタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液B)

より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、これら溶液Aおよび溶液Bを合せたメタセシス重合性モノマーは、全体の2~40重量%の不飽和結合を有するノン・テレケリック液性ゴムを含有していることを特徴とする反応性溶液の組合せ。

本発明で用いられる液状ゴムは、前述の如く、常温で液体であり、従って通常のゴムにおいて行われる加工工程、例えばカレンダーリング、ミリングなどの加工は不可能なものである。従って、液状である範囲はその構成単位によって異なるため、用いられる液状ゴムの分子量を位置がいかに規定は出来ないが、通常約1000以上であって特別な例を除いて一般に10万以下の分子量のものが用いられる。ポリシス-1,4-イソプレンの場合は、

特に分子量の大きいものが用いることが出来、一般に数万以上、ポリシス-1,4-ブタジエンの場合は約1,000~約10,000の範囲のものが用いられる。

また、本発明で用いられる液状ゴムは、不飽和結合をある程度以上含有していることが必要であり、そのため一般には、ジエン系のゴムそのものが好適に用いられる。これらのジエン系のゴムを水添したもの或いはイソブチレン-ジエン系、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーも用いることが出来るが、或る程度以上の不飽和結合の含有は必要であり、一般にはヨウ素価で10以上、特に25以上であるのが好ましい。

これら液状ゴムの具体例としては、例えばポリシス-1,4-イソプレン、ポリシス-1,4-ブタジエン、ポリ-1,2-ブタジエン、ポリスチレン-ブタジエン、これらのゴムの部分水添加物、ポリエチレン-ブタジエン、ポリプロピレン-ブタジエン、ポリエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、ポリアクリロニトリルブタジエン、

ポリイソブチレン-ジエンなどをあげることが出来る。

本発明におけるこれらの液状ゴムはノン・テレケリック(non-telechelic)であることが必要であり、ノン・テレケリックなる言葉は、末端のみならず末端以外にも、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基などの如き官能基であってメタセシス重合触媒系の活性を阻害する塩性のプロトン含有基などを含有しないという意味に解するものとする。液状ゴムは、その合成法がイオン重合、ラジカル重合などの重合方式の如何に拘らず使用可能であるが、ラジカル重合による場合、度々行なわれる乳化重合の場合重合体中に混入する乳化剤がメタセシス重合触媒系の活性を阻害するため好ましくない。

前述した液状ゴムのうち、ポリシス-1,4-イソプレン、ポリシス-1,4-ブタジエン、ポリ-1,2-ブタジエンが特に好適である。

本発明における前記液状ゴムは、メタセシス重合性モノマーとの合計量に対して2~40重量%の

範囲で使用される。更に好適な使用範囲としては3~30重量%、特に5~20重量%が好適である。但し、これはあくまでも一般的な見地からのものであって、用いられるモノマー、液状ゴム、および要求される耐衝撃性の程度などによって左右され、実験によってその最適添加量は定めるべきである。

従来メタセシス重合性モノマーの重合において固形ゴムの使用割合は、前述の如く成型時の使用可能粘度などの制約から粘度の比較的低いゴムを用い且つ高粘度の液が許容できる反応射出成型においても10重量%以下、一般には7重量%以下であったが、液状ゴムは前記の広い範囲で加えることが可能である。

一方、上述した如き液状ゴムとともに、成型物を形成するために用いられるメタセシス重合性モノマーとしては、メタセシス重合によってバルク重合して成型物を与え得るものなど、いかなるものでも差支えないが一般にメタセシス重合性シクロアルケン系を1~4個含有するものが用いられ

る。特にノルボルネン型の結合を有するものが好ましい。特に炭化水素系のもものが好ましく、具体例としては、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン-メチルシクロペンタジエン共二量体、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,7,8,8a-ヘプタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,8,8a-ヘキサヒドロナフタレン、トリシクロ-[8,2,1,0]トリデカ-5,11-ジエン、ノルボルナジエン、5-フェニルノルボルネン、エチレンビス(5-ノルボルネン)などをあげることができる。就中特にジシクロペンタジエン或いはそれを50%以上含有するモノマー混合物が好ましい。

また必要に応じて酸素、窒素などの異種元素を有する極性基を含むメタセシス重合性モノマーも

用いることができる。かようなメタセシス重合性モノマーもノルボルネン構造単位を有するものが好ましくかつ極性基としては、エステル基、エーテル基、シアノ基或いはN-置換イミド基などが好ましい。

かかる極性基はルイスベースとして、メタセシス重合反応の開始を調節する作用を有しており、また生成した重合体成型物中に極性基を導入する効果もあるので、それらの作用の必要性に応じて好適に用いられる。

かかる極性モノマーとしては、(5-ノルボルネニル)メチルフェニルエーテル、ビス[(5-ノルボルネニル)メチル]エーテル、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-メチルノルボルネン、5-[(2-エチルヘキシロキシ)カルボニル]ノルボルネン、エチレン-ビス(5-ノルボルネンカルボキシレート)、5-シアノノルボルネン、6-シアノ-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、N-アチルナディク酸イミ

ド、5-(4-ピリジル)-ノルボルネンなどを挙げることが出来る。

また、融解性や軟化温度の向上のために含ハロゲン・メタセシス重合性モノマーも用いることが出来る。かかるモノマーの具体例としては、5-クロロノルボルネン、5-ブロモノルボルネン、5,5,6-トリクロロノルボルネン、5,5,6,6-テトラクロロノルボルネン、5,6-ジブロモノルボルネン、5-(2,4-ジブロモフェニル)ノルボルネンなどを挙げることが出来る。

上述した如きメタセシス重合性モノマーはすべてメタセシス重合触媒を阻害する不純物の含有量は極力小さいものが好ましい。

本発明で重合体成型物を得るのに用いられるメタセシス重合触媒系は、知られているように一般に触媒成分と活性化剤成分の二成分からなる。

しかしながら、メタセシス重合反応は、一般に発熱反応であり、一旦重合が開始されると、系がさらに加熱され反応が加速されることになる。

そこで前述の如く、モノマーと触媒成分より主

としてなる溶液(溶液A)と、モノマーと活性化剤成分より主としてなる溶液(溶液B)との二つの溶液を予め調製しておき、衝突混合(RIM方式)やスタティックミキサーなどの手段によって急速混合し直ちに鋳型に注入し、成形した後、型内で硬化させる方法が好適に使用出来る。その場合、モノマーの組成は、両液で同じであることは必要でなく、モノマーの組成によって任意に変更することが出来る。また液状ゴムの添加量を両液によって変えることもできるが、一般に反応射出成型法においては、両液の粘度が等しい方がミキシングが効果的に行われるのでその方がより好ましい。

もう一つの重合体成型物を得る方法として、前述の如くメタセシス重合の開始を遅延する調節剤として働くルイスベース、或いはかかるフィスベースを有するメタセシス重合モノマーを加えて、重合開始を遅延し、予め生成したプレミックスを型内に流入する方法、即ち、レジン・インジェクションの方式もとることが出来る。この場合は型

内にガラス繊維マットなどを予め布置しておくことにより、繊維強化成型物を得るのに有利である。

メタセシス重合触媒系における触媒成分としてはタングステン、レニウム、タンタル、モリブデンなどのハライドなどの塩類が用いられるが、特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライドなどが好ましくより具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライドなどが好ましい。また、有機アンモニウムタングステン酸塩なども用いることが出来る。かかるタングステン化合物は、直接モノマーに添加すると、直ちにカチオン重合を開始することが判っており好ましくない。従ってかかるタングステン化合物は不活性溶媒例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等に予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予

防するためにタングステン化合物1モルに対し、約1〜5モルのルイス塩基またはキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンズニトリルなどを挙げることができる。本発明で用いられる共重合用橋接モノマーは、前述の如く、そのものがルイス塩基である場合があり、上記の如き化合物を特に加えなくてもその作用を有している場合もある。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液（溶液A）は、実用上充分な安定性を有することになる。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律表第Ⅰ〜第Ⅲ族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にテトラアルキルスズ、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリクロチルアルミニウム、ジオクチルアルミニウムアイソタイド、テトラブチル錫などを挙げることができる。これら活性化剤

成分としての有機金属化合物を、原料単量体に溶解することにより、もう一方の溶液（溶液Bに相当する）が形成される。

本発明においては、基本的に前記溶液Aおよび溶液Bを混合することによって、架橋重合体成型物を得ることができるが、上記組成のままでは、重合反応が非常に遅く開始されるので、成形用鋳型に充分流れ込まない個に硬化が起ることがあり、段々問題となる場合が多く、そのために前述の如く活性調節剤を用いることが好ましい。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に用いられ、就中エーテル類、エステル類、ニトリル類などが用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグライムなどを挙げることができる。かかる調節剤は一般的に、有機金属化合物の活性化剤の成分の溶液の側に添加して用いられる。前述と同様にルイス塩基を有する共重合モノマーを使用する場合には、それに調節剤の投目をかねさせることが出来る。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成

分としてタングステン化合物を用いる場合は、上記原料単量体に対するタングステン化合物の比率は、モル基準で、約1000対1〜15000対1、好ましくは2000対1の付近でありまた、活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記原料単量体に対するアルミニウム化合物の比率は、モル基準で約100対1〜約2000対1、好ましくは約200対1〜約500対1の付近が用いられる。更に上述した如き、マスク剤や調節剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、適宜、調節して用いることが出来る。

本発明による架橋重合体成型物には、実用に當って、その特性を改良または維持するために、さらに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填材、含塩、酸化防止剤、光安定剤、難燃化剤、高分子改良剤などがある。このような添加剤は、本発明の架橋重合体が形成されて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液Aおよび溶液Bのいずれか又は両方に前もって添加しておく方法をあげることが出来るが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応がさげえないが共存しても、重合は実質的に阻害しないものの場合は、単量体と混合して、第三液を調整し、重合直前に、混合使用することも出来る。また、固体の充填剤の場合であって、両成分が混合されて、重合反応を開始する直前あるいは重合をしながら、その空隙を十分にうずめ得る形状のものについては、成形用モールド中に、充填しておくことも可能である。

添加剤としての補強材又は充填剤は、曲げモジュラスを向上するのに効果がある。かかるものとしてはガラス繊維、雲母、カーボンブラック、ウオラストナイト等をあげることが出来る。これらを、いわゆるシランカップラーなどによって表面処理したものも好適に使用できる。

ンースチレンゴリアブロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、エチレンプロピレン-ジエンターポリマー、ニトリルゴムなどをあげることが出来る。

本発明の重合体成型物は、前記した如く、重合と成型とを同時に行うことによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒系とモノマー混合物を前もって、混合したプレミックスを型の中に流入せしめるレジインジェクション方式、触媒系を2つに分けた溶液Aと溶液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式をとることが出来る。いずれの場合も異型（モールド）への注入圧力は比較的低下であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。

また、型内の重合反応が開始されると反応熱によって型内の温度は急速に上昇し、短時間に重合反応が終了する。ポリウレタン-RIMの場合と異なり、モールドから離脱は容易であり、特別の離型剤を必要としない場合が多い。

また、本発明の架橋重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系又はアミン系の酸化防止剤を予め溶液Aに加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)]メタンなどがあげられる。

本発明の重合体成型物は、液状ゴムを添加せしめることによって、可塑性をまし耐衝撃性と、場合によって耐熱性を改善したことを特徴とする。かかる液状ゴムの形で用いることにより通常の固型ゴムの場合よりも、広い範囲の添加量を可能としたものであるが、固型エラストマーも、本発明の特徴を損なわない範囲で少量、一般に5重量%以下の量、さらに一般には3重量%以下を併用して用いることが出来る。かかる目的に用いられるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレントリアブロックゴム、スチレン-イソプ

成型物は、表面に硬化層が出来ることかつシアノ基の極性によってエポキシやポリウレタン等の一般に使用される塗料への付着性は良好である。

かくして得られた成型物は、従来のものに比して、耐衝撃性及び耐熱性が改良されており、自動車等を含めた各種運動機器の部材、電気、電子機器のハウジングなど、大型の成型物を含めて広範な用途に使用出来る。

以下に実施例を掲げて本発明を詳述する。なお実施例は説明のためであってそれに限定するものではない。

実施例1~10

市販のジシクロペンタジエン(DCP)を減圧下、窒素気流中で蒸留精製した。精製ジシクロペンタジエンは融点33.6℃、ガスクロマトグラフによる純度測定では99%以上の純度を示した。

液状ゴムは下記表1のものを使用した。

表 1

サンプルNo.	ゴム種類	平均分子量	供給者(製造者)
PI-C-1	ポリ-シス- 1,4-イソプレン	~3万	クラレ㈱(LIR-30)
PI-C-2	"	~5万	" (LIR-50)
PI-C-3	"	~20万	" (LIR-200)
PB-C-1	ポリ-シス- 1,4-ブタジエン	~1500	住友化学工業㈱ (SUMIKA-DIL-150)
PB-V-1	ポリ-1,2- ブタジエン	~2000	日本曹達㈱(B-2000)
PB-VII-1	水添ポリ-1,2- ブタジエン	~2000 (ヨウ素 価15)	日本曹達㈱(BI-2000)

かかる液状ゴムとDCPを下記表2の如き割合
で混合し単体混合物とした。

表 2

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
液状ゴム種類	PI-C-1	PI-C-1	PI-C-2	PI-C-2	PI-C-3	PB-C-1	PB-V-1	PB-V-1	PB-V-1	PB-VII-1
wt%	20	10	20	10	20	10	30	20	10	10
DCP wt%	80	90	80	90	80	90	70	80	90	90

実施例No.	比較例
液状ゴム種類	
wt%	0
DCP wt%	100

〔触媒成分溶液の調製〕

六塩化タングステン20g を乾燥トルエン70mlに窒素気流中下で添加し、次いでノニルフェノール21g 及びトルエン16mlよりなる溶液を添加して0.5Nのタングステン含有触媒溶液を調製系、この溶液に対し、窒素ガスを一晩バージして、六塩化タングステンとノニルフェノールとの反応によって精製された塩化水素ガスを除去して、更合用触媒とした。

かかる溶液10ml、アセチルアセトン1.0 ml単量体混合物500 mlを混合し、タングステン含量0.001N溶液Aを調製した。

〔活性化剤成分溶液の調製〕

トリオクチルアルミニウム85に対しジオクチルアルミニウムアイオダイド15、ジグライム300 のモル割合で調製し、混合単量体500 mlを混合してアルミニウム分0.003Nの溶液Bを調製した。

かかる上記の溶液を触媒成分溶液（溶液A）10 ml、活性化剤成分溶液（溶液B）10mlを所定の温度とした換充分窒素で置き換えたシリンド内に取

り出した。

かかるシジジ空気を一定速度で両方を同時に押し出しノズル内に導き、そこで衝突混合して壁内に流し込める超小型RIM機にかけて成型した所、褐色のタフな板状物が成型出来た。

成型したサンプルからノッチ付アイソット用サンプルとTMA用サンプルを切り出し軟化点と耐衝撃性を測定した。TMAは窒素気流中、針侵入モードで軟化点を測定し、また溶液粘度を回転粘度計で測定し表3に示した。

表 3

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ノッチ付アイソット (kg・cm/cm)	8.8	13.2	9.5	25	31	28	5.6	12	19
軟化点(℃)	149	144	145	123	143	97	110	110	98
粘度 (cp)	31	15	102	55	260	14	67	31	14

実施例番号	10	比較例
ノッチ付アイソット (kg・cm/cm)	7.5	4.3
軟化点(℃)	93	93
粘度 (cp)	12	8


その結果から判る通り、低粘度の溶液によって耐衝撃性と軟化点という、一般に相矛盾する両方の性質が向上しているのが判る。かかる効果は、不飽和結合を多く有するもの即ち、ポリブタジエン、ポリイソプレン等がその部分水添加物よりも大きく、不飽和結合が大きな効果を有していることが判る。

実施例 11～14

単量体混合物として下記表4のものを用いる他は実施例1と同様にして溶液A、及び溶液Bを得た。これらの各10gづつを窒素気流下ビーカー中で急速に攪拌、それを60℃に加熱した板状成型物の得られる型内に押し込み、大きな板状成型物を得た。

表 4

実施例番号	11	12	13	14
液状ゴム種類	PI-C-2	PI-C-2	PI-C-2	PI-C-2
wt%	10	10	10	10
単量体種類	DCP エチリテン ノルボルネン	DCP 5-シアノ ノルボルネン	DCP 5-メトキシ カルビニル ノルボルネン	DCP シアノー DHUN*
wt%	85 5	85 5	85 5	85 5

表中*印は -CN を示す。

昭和63年3月9日

かかる成型物の耐衝撃性及び熱軟化点(TMAによる)を測定し、表5にまとめた。

表 5

実施例番号	11	12	13	14
軟化点(℃)	124	112	108	128
ノッチ付 アイソット (Kg・cm/cm)	9.6	15.2	14.5	10.7

その結果から判る通り、シアノ基置換塩化ビニルモノマーや、メトキシカルボニル基等の極性官能基を有する塩化ビニルモノマーを共重合させることにより、軟化点が低下し、柔軟でタフな成型物が得られ、耐衝撃性がより向上されることが判る。

特 許 出 願 人 帝 人 株 式 会 社
代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

特 許 庁 長 官 殿

1. 本 件 の 表 示

特 許 第 63 ー 95369 号

2. 発 明 の 名 称

耐衝撃性炭素重合体組成物。その製造方法および反応性樹脂の組合せ

3. 補 正 を す る 者

本件との関係 特許出願人

大阪府東区南本町1丁目11番地
(300) 帝 人 株 式 会 社
代 理 人 前 田 純 博

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯 野 ヒ ル)
帝 人 株 式 会 社
(7726) 弁 理 士 前 田 純 博
電話(20)4401

5. 補 正 の 対 象

特 許 庁
明細書の「発明の詳細な説明」の欄 63.3.9

6. 補 正 の 内 容

- (1) 明細書第18頁18～19行の「シオクタル
フルニウムアイオタイド」を「シオクタルフ
ルニウムアイオタイド」と訂正する。
- (2) 同第21頁13行の「典型(セールド)」を
「典型(セールド)」と訂正する。
- (3) 同第25頁5行の「溶製糸、」を「調製し、」
と訂正する。

以 上